

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-120731

(43)Date of publication of application : 12.05.1998

(51)Int.Cl.

C08F 38/02

// G01N 21/19

(21)Application number : 08-276255

(71)Applicant : DAICEL CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 18.10.1996

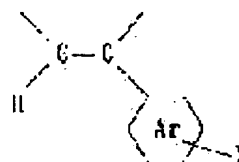
(72)Inventor : OKAMOTO YOSHIO
YASHIMA EIJI

(54) MEASUREMENT OF OPTICAL PURITY OF OPTICALLY ACTIVE AMINE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for measuring an optical purity of an optically active amine useful for development of a new use by utilizing a helix-generating and asymmetry-amplifying phenomenon of a polymer of a specific acetylene derivative.

SOLUTION: A circular dichroism spectrum of an optically active amine is measured in the presence of a polymer of an acetylene derivative, consisting essentially of a constituting unit of formula I (formula II is a 5-14C aryl or a heteroaryl; X is a group having H to be liberated and an amino group, and further having ≤ 150 molecular weight), having ≥ 5 polymerization degree. The derivative is, for example, (4-triphenylmethyloxycarbonylphenyl)acetylene, etc., and the acetylene derivative is obtained by reacting ethyl 4-bromobenzoate with trimethylsilylacetylene.



I



II

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-120731

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月12日

(51) Int.Cl.⁸

C 0 8 F 38/02

// G 0 1 N 21/19

識別記号

F I

C 0 8 F 38/02

G 0 1 N 21/19

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平8-276255

(22) 出願日 平成 8 年 (1996) 10 月 18 日

特許法第30条第1項適用申請有り 平成 8 年 5 月 10 日
 社団法人高分子学会発行の「高分子学会予稿集 45巻 2
 号」に発表

(71) 出願人 000002901

ダイセル化学工業株式会社

大阪府堺市鉄砲町 1 番地

(72) 発明者 岡本 佳男

愛知県名古屋市東区矢田町 2-66-222

(72) 発明者 八島 栄次

愛知県西加茂郡三好町三好丘 5-1-11,
3-1103

(74) 代理人 弁理士 古谷 馨 (外 3 名)

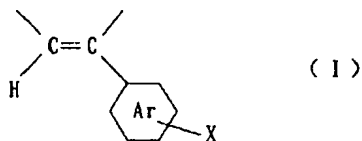

(54) 【発明の名称】 光学活性アミンの光学純度測定法

(57) 【要約】

【課題】 光学活性アミンの光学純度を容易に測定することのできる光学純度測定法の提供。

【解決手段】 下記の式 (1) で表される構成単位を主体とし、重合度が 5 以上であるアセチレン誘導体の重合体の存在下、光学活性アミンの円偏光二色性スペクトル (CD スペクトル) を測定することにより、光学活性アミンの光学純度を測定する。

【化 1】

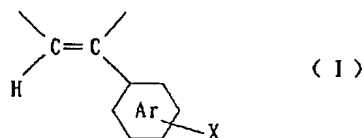
(式中、 は炭素数 5 ~ 14 の


アリール基又はヘテロアリール基を示し、Xは遊離可能な水素原子又はアミノ基を有する分子量 150以下の置換基を示す。)

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記の式 (1) で表される構成単位を主体とし、重合度が 5 以上であるアセチレン誘導体の重合体の存在下、光学活性アミンの円偏光二色性スペクトル (CD スペクトル) を測定することを特徴とする光学活性アミンの光学純度測定法。

【化 1】



(式中、 は炭素数 5 ~ 14 の

アリール基又はヘテロアリール基を示し、X は遊離可能な水素原子又はアミノ基を有する分子量 150 以下の置換基を示す。)

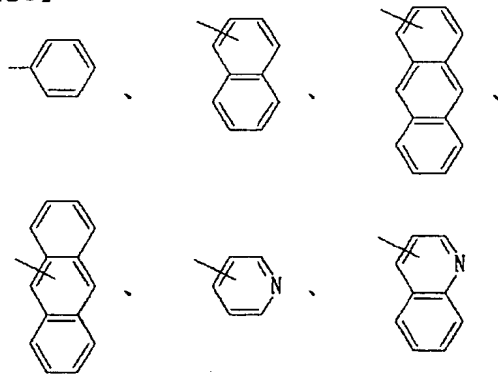
【請求項 2】 式

【化 2】



で表される基が下記の式で表されるいずれかの基より選ばれる請求項 1 記載の光学純度測定法。

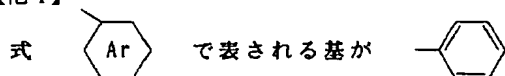
【化 3】



【請求項 3】 X が式 $-\text{NH}_2$, $-\text{CH}_2\text{NH}_2$, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$, $-\text{C}(=\text{O})\text{H}$, $-\text{SH}$, $-\text{CONH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$ 又は $-\text{SO}_3\text{H}$ で表されるいずれかの基より選ばれる請求項 1 又は 2 記載の光学純度測定法。

【請求項 4】

【化 4】



であり、X が $-\text{COOH}$ である請求項 1 記載の光学純度測定法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光学活性アミンの光学純度測定法に関し、詳しくは特定のアセチレン誘導体の重合体のらせん誘起および不斉増幅現象を利用した光学活性アミンの光学純度測定法に関するものである。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】光学分割剤、液晶材料、非線形光学材料等の機能材料として利用されている高分子化合物は、従来から多く知られている。例えば、特開昭 56-106907 号公報に開示されている光学活性なメタクリル酸トリフェニルメチルの重合体はらせん構造を持つことにより、高い旋光度を有し、この化合物自身が光学分割剤として有用であることが記載されている。また、特開昭 63-1446 号公報には光学活性なポリ (メタ) アクリルアミド化合物が開示されており、この化合物が持つ光学活性な側鎖に基づく、不斉構造により、ラセミ体混合物をそれらの光学対掌体に分離するための吸着剤として有用なことが記載されている。そして特開平 1-79230 号公報には光学活性な高分子化合物を用いた液晶組成物が開示されている。

【0003】このように、各種の不斉な構造を有する高分子化合物がユニークな光学的な機能材料として種々の性能を発揮しており、様々な用途へ応用されている。そして現在、さらにユニークな性能、機能を有した材料探索のための研究が続けられおり、予想もしない独特な性能、機能を有した高分子化合物が求められている。

【0004】本発明者らはこのような背景の下に、ユニークな光学的機能を持つ新規な高分子物質である、アセチレン誘導体の重合体を見出し既に特許出願した (特願平 7-277504 号)。本発明の目的は、このアセチレン誘導体の重合体の新しい用途を開発することにある。

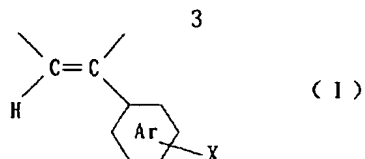
【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決すべくこのアセチレン誘導体の重合体について、更に応用研究を進めていく過程で、このアセチレン誘導体の重合体が極めてユニークな性能を持つことを見出し本発明を完成するに至った。

【0006】即ち、本発明は、下記の式 (1) で表される構成単位を主体とし、重合度が 5 以上であるアセチレン誘導体の重合体の存在下、光学活性アミンの円偏光二色性スペクトル (CD スペクトル) を測定することを特徴とする光学活性アミンの光学純度測定法を提供するものである。

【0007】

【化 5】



(式中、 は炭素数5～14の

【0008】アリール基又はヘテロアリール基を示し、Xは遊離可能な水素原子又はアミノ基を有する分子量1050以下の置換基を示す。)

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を詳細に説明する。

【0010】式(1)において、式

【0011】

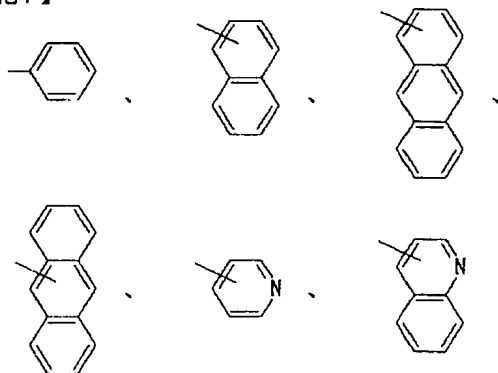
【化6】



【0012】で表される基は、炭素数5～14のアリール基又はヘテロアリール基を示すが、具体的には下記の式で表される基等が挙げられる。

【0013】

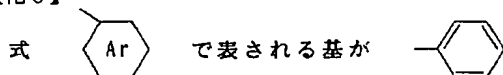
【化7】



【0014】また式(1)において、Xは遊離可能な水素原子又はアミノ基を有する分子量150以下の置換基を示すが、具体的には、式 $-NH_2$ 、 $-CH_2NH_2$ 、 $-N(CH_3)_2$ 、 $-CH_2N(CH_3)_2$ 、 $-CH_2N(CH_2CH_3)_2$ 、 $-C(=O)H$ 、 $-SH$ 、 $-CONH_2$ 、 $-OH$ 、 $-COOH$ 、 $-SO_3H$ で表される基等が挙げられる。上記の式(1)で表される構成単位を主体とするアセチレン誘導体の重合体の中でも、

【0015】

【化8】

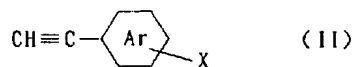


【0016】であり、Xが $-COOH$ であるものが特に好ましい。本発明のアセチレン誘導体の重合体の重合度は5以上であるが、好ましくは100以上である。

【0017】本発明のアセチレン誘導体の重合体は、下記の式(II)で表されるアセチレン誘導体モノマーを、W、Mo、Ru、Rh等の遷移金属の化合物を触媒として重合することにより得られる。

【0018】

【化9】



(式中、 及び Xは

【0019】前記と同じ意味を示す。)

本発明で用いられるアセチレン誘導体の重合体の好ましい例は、下記製造例に示すようなカルボキシル基を有するポリフェニルアセチレンである。

20 【0020】上記のようなアセチレン誘導体の重合体は、光学活性なアミンとの共存下、分裂型の誘起円偏光二色性(ICD)を示し、さらに光学活性アミンの光学純度を変化させて円偏光二色性(CD)スペクトルを測定したところ、ICDの強度が予想される値よりも大きくなる、いわゆる正の非線型効果がこの系で発現することがわかった。

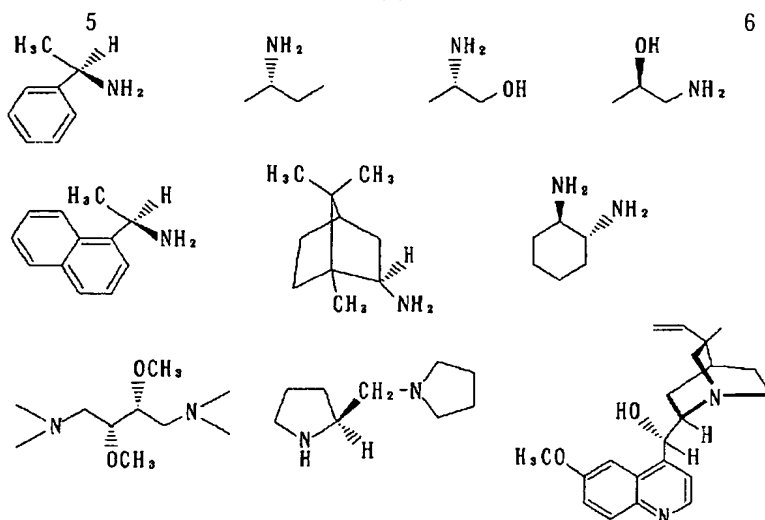
30 【0021】即ち、本発明に係わる上記アセチレン誘導体の重合体は、光学活性なアミンの光学純度に対して、ICDが非線型の不斉増幅現象を示すというユニークな性能を示す。これは光学活性なアミンとアセチレン誘導体の重合体が塩を形成し、主鎖がどちらか一方にねじれたラセン構造を形成したためICDが発現したものと考えられている。

【0022】本発明に係わる上記アセチレン誘導体の重合体が上記のようなユニークな性能を示すため、アセチレン誘導体の重合体の存在下、光学活性アミンの円偏光二色性スペクトル(CDスペクトル)を測定することにより光学活性アミンの光学純度を容易に測定することができる。

40 【0023】本発明の方法により光学純度が測定できる光学活性アミンとしては、光学活性な1級アミン、2級アミン、3級アミン等、特に限定されず、具体的には下記に示すアミンが挙げられる。

【0024】

【化10】



【0025】

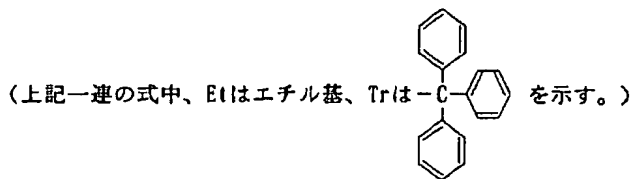
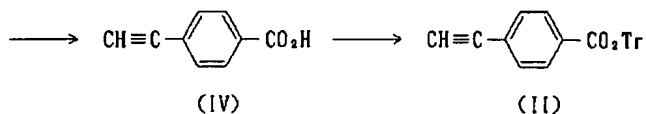
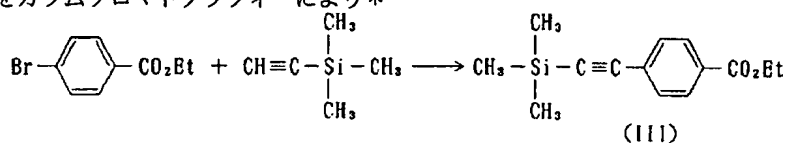
【発明の効果】本発明により、光学活性アミンの光学純度を容易に測定することができ、このため本発明に係わるアセチレン誘導体の重合体はキラルセンサーとして利用可能である。

【0026】

【実施例】以下、アセチレン誘導体の重合体の製造例、及び本発明の実施例によって、本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0027】製造例

① 下記式(II)で表される(4-トリフェニルメチルオキシカルボニルフェニル)アセチレンの合成
4-ブromo安息香酸エチル 7.1ml(43.7mmol)をパラジウム触媒存在下、トリエチルアミン(150ml)中、90℃、7時間、トリメチルシリルアセチレン15.5ml(110mmol)と反応させて、生成物をカラムクロマトグラフィーにより*



* 分離し(溶離液; 酢酸エチル/n-ヘキサン=2/1)、下記式(III)で表される化合物を得た。

【0028】この式(III)で表される化合物をエタノール40ml中、1N-NaOH 60mlで加水分解して、得られた式(IV)で表される安息香酸誘導体 4.3g (30mmol)をトルエン30ml/トリエチルアミン15ml混合溶媒中、50℃で6時間、トリフェニルメチルクロリド 9.8g (35mmol)と反応させ、式(II)で表される(4-トリフェニルメチルオキシカルボニルフェニル)アセチレンを得た。

【0029】精製は、ベンゼン/n-ヘキサン(=3/1)での再結晶により行った。収量16.2g(収率47%)、融点 159.0~160.5℃であった。この合成の反応式を以下に示す。

【0030】

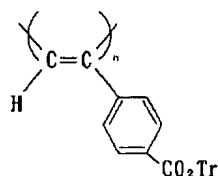
【化11】

【0031】② 下記式(V)で表される(4-トリフェニルメチルオキシカルボニルフェニル)アセチレンの

重合体の合成

【0032】

7



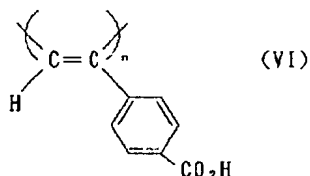
(式中、Trは前記と同じ意味を示し、nは重合度を示す。)

【0033】4-トリフェニルメチルオキシカルボニル
フェニル) アセチレン 1.0 g (2.6mmol)を、触媒として
[RhCl(NBD)]₂ (NBD=ノルボルナジエ
ン) 5.9mgを用いて、テトラヒドロフラン 5.1ml中、30
℃で3時間重合させ、式(V)で表される(4-トリフ
フェニルメチルオキシカルボニルフェニル) アセチレンの
重合体を得た(収量0.70 g (収率70%))。

【0034】[ⓐ] 下記式(VI)で表される(4-カルボ
キシフェニル) アセチレンの重合体の合成

【0035】

【化13】



(式中、nは前記と同じ意味を示す。)

【0036】式(V)で表される(4-トリフェニルメ
チルオキシカルボニルフェニル) アセチレンの重合体を
少量の塩酸を含むメタノール30ml中で、ポリマーが完全
に溶けるまで攪拌した後、溶媒を濃縮し、エーテルで良
く洗浄してから、乾燥させて、式(VI)で表される(4-
カルボキシフェニル) アセチレンの重合体を定量的に
得た。この重合体は赤黄色の固体であり、紫外-可視領
域に吸収を有した。

【0037】式(VI)で表される重合体の数平均分子量
は1,000,000であった。またこの重合体について、¹H
-NMRを測定したところ、立体規則性はほぼ100%シ
ーストランソイドであった。

【0038】実施例1

光学活性なアミンとして、下記式(VII)

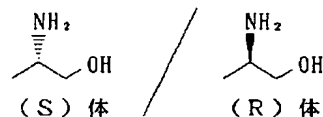
*【化12】

*

(V)

【0039】

【化14】



(VII)

【0040】で表される2-アミノ-1-プロパノール
(S)体優勢)を用い、光学純度を種々に変えて、下
記測定条件でCDスペクトルを測定し、分裂型の誘起円
偏光二色性(ICD)の374 nmでの絶対値をプロットし
た。その結果を図1に示す。

【0041】<測定条件>

アセチレン誘導体の重合体(VI)の濃度:1.0mg/ml

溶媒:ジメチルスルホキシド(DMSO)

光学活性な2-アミノ-1-プロパノール(VII)とアセ
チレン誘導体の重合体(VI)とのモル比:(VII)/(VI)
=50[θ]:単位(degree cm² dmol⁻¹)

CDスペクトル:日本分光(株)製、JASCO J-720L

セル長:0.05cm

図1から明らかなように、ICD強度は、図中破線で示
した予想される値よりも大きくなり、光学活性アミンの
光学純度に対して正の非線型効果を示している。例えば
光学純度50%eeの2-アミノ-1-プロパノールを用い
ても、光学純度100%eeの2-アミノ-1-プロパノール
を用いてもほとんど変わらぬ強度のICDを示した。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例1において行った、2-アミノ-1-
プロパノール((S)体優勢)の光学純度とICDの374
nmでの絶対値との関係を示す図である。

30

40

【図1】

